

## セラミックスの摩擦面における炭化水素の吸着と反応

## Adsorption and Reaction of Hydrocarbon on Silicon-based Ceramics during Friction

一関高専（正）\*滝渡 幸治 岩手大・工（正）七尾 英孝

Koji Takiwatari\*, Hidetaka Nanao\*\*

\*National Institute of Technology, Ichinoseki College, \*\*Iwate University

## 1. はじめに

セラミックスは優れた耐熱性や耐食性、耐摩耗性などを有することから、特殊環境下で用いられる軸受の材料として使用されている。その摩擦特性は興味深く、窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )や炭化ケイ素( $\text{SiC}$ )において水やグリセロール、その混合液などを潤滑剤として用いたときに超低摩擦を発現することが知られている。超低摩擦を発現する理由として、水を用いたときはハイドロゲルの生成<sup>1)</sup>、グリセロールを用いたときにはグラファイトに代表されるような層状構造を有する炭素膜の生成<sup>2)</sup>が確認されている。摩擦面に形成されるこれらの生成物について、セラミックスの摩擦面における吸着や反応が関与していると考えられる。

セラミックスの摩擦面における吸着や反応について、摩擦によって形成される活性が高い表面(新生面)の評価が行われている。真空容器内へ潤滑油のモデル物質を導入しながら切削や摩擦試験を行って新生面をつくり、モデル物質の吸着や分解生成物について四重極型質量分析計(以下、Q-mass)を用いて分析する手法が行われた。その結果、HFC-134a 雰囲気下で酸化物セラミックスと非酸化物セラミックスを摩擦した際に、HFC-134a の吸着とそのフラグメントの発生が確認された<sup>3)</sup>。すなわち、セラミックスが摩耗して活性が高い表面が露出した結果、化学的に安定なフッ素化合物でも容易に吸着および反応することが明らかとなった。一方、エチレンと窒素からなる高温雰囲気中で  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と Ni 合金を摩擦したところ、低摩擦が発現し摩擦面にはグラファイトが確認された<sup>4)</sup>。また、炭化水素油を用い  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiC}$  の摩擦試験を行ったところ、黒色の生成物が確認された<sup>5)</sup>。このように、セラミックスの摩擦面で炭化水素の吸着と反応が起こり、低摩擦を発現する炭素膜の形成が示唆されている。

本研究ではセラミックス摩擦面における吸着と反応に関する知見を得ることを目的として、炭化水素雰囲気中で  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiC}$  の摩擦を行い、Q-mass を用いて炭化水素の吸着と反応生成物を捉えて考察を行った。さらに、試験後の表面観察および分析を行い摩擦特性への影響について検討を行った。

## 2. 実験

摩擦材に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ボールと  $\text{SiC}$  ディスクを用いた。炭化水素気体にはベンゼンと 1-ヘキセン、n-ヘキサンを用いた。摩擦による炭化水素気体の吸着と反応を解析するため、摩擦新生面活性測定装置を用いた。真空チャンパー内のボールオンディスク型摩擦試験機で摩擦試験を行った。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  ボールをアームに、 $\text{SiC}$  ディスクを磁気回転導入機で回転するステージに取り付けた。その後、真空チャンパー内を  $10^{-4}$  Pa まで排気した後、炭化水素気体を導入し真空チャンパー内の圧力が  $2.4 \times 10^{-3}$  Pa になるように調整した。次にディスクを回転させた状態でボール側から荷重を加えてすべり摩擦試験を行った。そのときに吸着および生成した気体を、Q-mass でフラグメントイオンとして検出した。本研究では、炭化水素気体 ( $\text{C}_6\text{H}_6^+$ :  $m/e = 78$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}^+$ :  $m/e = 84$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}^+$ :  $m/e = 86$ ) と水素 ( $\text{H}_2^+$ ,  $m/e = 2$ ) について、イオン強度の経時変化を測定した (Fig. 1)。すべり摩擦試験における荷重は 2 N、すべり速度を 1~4 cm/sec とした。また、同時に摩擦係数を計測し、摩擦試験後には  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ボールと  $\text{SiC}$  ディスクの顕微鏡観察とラマン分析を行った。

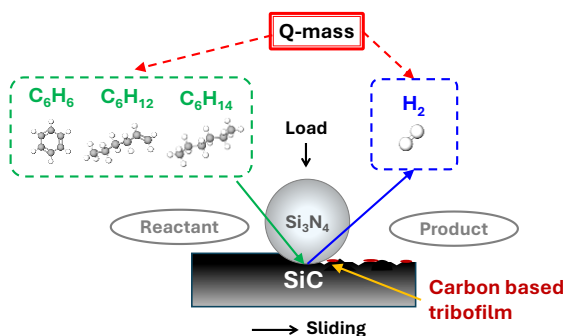
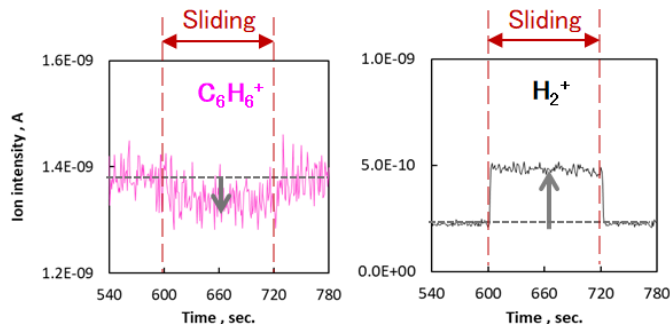


Fig. 1 Experimental Overview

Fig. 2 Ion intensity of  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  and  $\text{H}_2^+$  during friction  
(Sliding speed: 4 cm/s, Load: 2N)

## 3. 結果と考察

炭化水素気体を導入し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  ボールと  $\text{SiC}$  ディスクを接触させて摩擦を開始したところ、炭化水素気体のイオン強度の減少が確認された。炭化水素気体の摩擦面への吸着が示唆されることから、炭化水素気体のイオン強度の変化量から吸着速度[molec./s]を計算し、吸着速度の経時変化とすべり速度依存性を確認した (Fig. 3)。ベンゼンとn-ヘキサンの吸着速度は摩擦距離依存性が小さくほぼ一定となった。1-ヘキセンの吸着速度は摩擦開始直後のばらつきが大きい。

いが、徐々に収束してベンゼンやn-ヘキサンと同程度となった。吸着速度のすべり速度依存性に関しては、全ての炭化水素気体においてすべり速度の増加に伴い吸着速度が増加する傾向が見られた。この傾向はセラミックス新生面に関する既往の研究結果と一致しており<sup>3)</sup>、すべり速度が大きくなると摩擦によって露出する活性な摩擦面の面積が増大するためと考えられる。すなわち、炭化水素の吸着はセラミックスの摩擦面に形成される活性点で起こっていることが示唆される。一方、水素のイオン強度についても摩擦による増加が確認され、水素の発生速度[molec./s]を計算して経時変化とすべり速度依存性を確認した。全ての炭化水素気体について、摩擦開始直後では水素の発生が見られなかったが、摩擦距離が80 mをこえると水素の発生が確認された。さらにすべり速度が大きくなると水素の発生速度が増加した。炭化水素気体の吸着速度と水素の発生速度について、すべり速度依存性は同様の傾向が得られたことから、炭化水素気体の吸着と水素発生には相関があると考えられる。

摩擦係数を確認したところ約0.3~0.5という大きな値となった(Fig. 4)。摩擦開始直後を除くと、炭化水素気体を導入しない場合の摩擦係数が約0.4で最も大きく、炭化水素気体を導入したときは0.25~0.3と減少した。また、摩擦試験後にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ボール表面の摩耗痕を観察したところ、炭化水素気体を導入しないときは白色の摩耗粉が大量に確認された。一方、炭化水素気体を導入したときは摩耗痕表面に黒色の付着物が確認されて摩耗痕が小さくなっていた。そこで摩耗痕内のラマンスペクトルを測定したところ、炭化水素気体を導入したときには炭素材料に見られるGバンドとDバンド付近にピークが確認された。なかでもベンゼンとn-ヘキサンについては、GバンドとDバンドのピークが明瞭に見られた。摩擦によって炭化水素気体が摩擦面に吸着し、さらに脱水素反応が起こることで炭素由来の物質が形成されたと考えられる。その炭素由来の物質によって摩擦係数や摩耗痕径が低下したと考えられる。

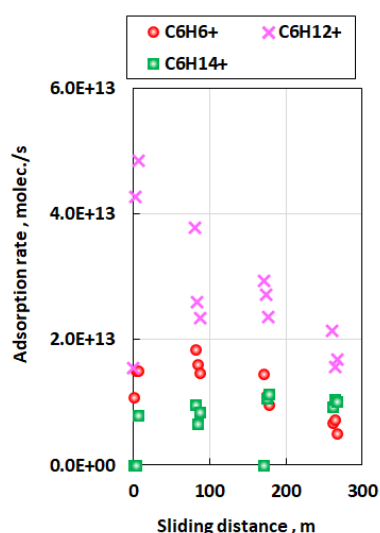


Fig.3 Adsorption rate of hydrocarbon under sliding condition  
(Sliding speed: 2.5 cm/s, Load: 2 N)

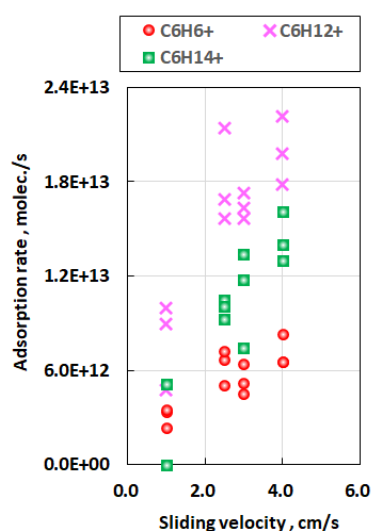


Fig.4 Adsorption rate of hydrocarbon under sliding condition  
(Load: 2 N)

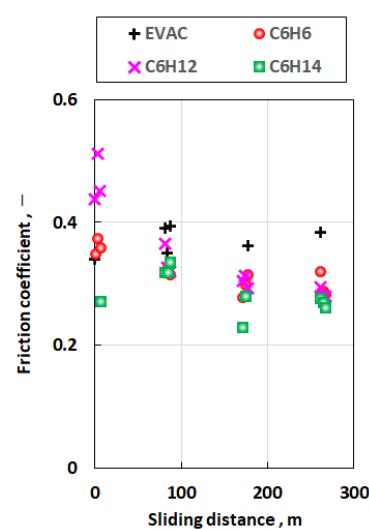


Fig.5 Friction coefficient  
(Sliding speed: 2.5 cm/s, Load: 2 N)

#### 4. まとめ

真空チャンバー内に炭化水素気体を導入しながら Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と SiC の摩擦を行い、炭化水素気体の吸着と水素の発生を捉えた。いずれの炭化水素気体でも気体の吸着と水素の発生が確認され、すべり速度依存性が確認された。摩擦特性については、炭化水素気体を導入することで摩擦係数と摩耗痕が小さくなっていた。さらに摩耗痕内を分析したところ、グラファイト構造を有する炭素材料の生成が示唆された。

#### 文献

- 1) H. Tomizawa and T. E. Fischer : Friction and Wear of Silicon Nitride and Silicon Carbide in Water: Hydrodynamic Lubrication at Low Sliding Speed Obtained by Tribochemical Wear, *ASLE Transactions*, 30 (1987) 41-46.
- 2) A. Erdemir, J. M. Martin, J. Luo : *Superlubricity Second Edition*, Elsevier (2020).
- 3) X. Wu, P. Cong, H. Nanao, K. Kobayashi and S. Mori : Chemisorption and Tribochemical Reaction Mechanisms of HFC-134a on Nascent Ceramic Surfaces, *Langmuir*, 18 (2002) 10122-10127.
- 4) N. Argibay, J. H. Keith, B. A. Krick, D. W. Hahn, G. R. Bourne, W. G. Sawyer : High-Temperature Vapor Phase Lubrication Using Carbonaceous Gases, *Tribology Letters*, 40 (2010) 3-9.
- 5) 鈴木, 松本, 七尾, 第 53 回石油・石油化学討論会, 2E07 (2023).

#### 謝辞

本研究は、JST, CREST, JPMJCR2191 の支援を受けたものです。この場を借りて深く御礼申し上げます。